

УДК 546. 881. 5' 1.31-386: 543. 42

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВАНАДИЯ (V) В СИСТЕМЕ V (V) – HCl – LiCl – H₂O

Л.Д.Курбатова, Д.И.Курбатов
Институт химии твердого тела УрО РАН
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91

Поступила в редакцию 7 марта 2002 г.

Методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{51}V , инфракрасной (ИК) и электронной спектроскопии установлено, что в системе V (V) – HCl – LiCl – H₂O при $C_{\text{HCl}} \leq 0,1$ М с увеличением концентрации ванадия (V) более 0,015 М образуются хлоридные димерные комплексы $\text{V}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_{8-n} \text{Cl}^{(4-n)+}$. При высоких концентрациях хлороводородной кислоты в интервале концентраций ванадия (V) $2 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-2}$ М существуют только моноядерные комплексы $\text{H}_n\text{VOCl}_{3-n}$, где $n = 0 - 1$.

Курбатова Людмила Дмитриевна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: координационная химия поливалентных элементов V-VI групп в растворах, экстракция.

Автор более 130 научных работ.

Курбатов Дмитрий Иванович – доктор химических наук, заслуженный деятель науки РФ, профессор, главный научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: электроаналитическая химия, химически модифицированные электроды, спектрофотометрия.

Автор более 300 научных работ.

Ранее нами [1,2] было показано, что в концентрированных растворах минеральных кислот ванадий (V) образует оксокатионы. Поскольку последние в растворах неустойчивы, для их стабилизации вводились хлорид-ионы или диоксокатионы ванадия (V). Представляет интерес изучения возможности образования оксохлоридных димерных комплексов ванадия (V) при одновременном присутствии вышеназванных факторов – диоксокатионов ванадия (V) и хлорид-ионов. С этой целью было проведено исследование системы V (V) – HCl – LiCl – H₂O при ионной силе $I = 11,0$ М и концентрации ванадия (V) $C_V = 2 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-2}$ М.

Экспериментальная часть

В работе использовались многократно перекристаллизованный метаванадат натрия, хлороводородная, хлорная и серная кислоты марки ос.ч., хлорид лития марки х.ч. Исследуемые растворы охлаждали до 0°C с помощью смеси льда и

хлорида натрия. Электронные спектры растворов измерены на спектрофотометре Spekord M - 40 в области 13000 – 30000 см⁻¹. ИК спектры растворов регистрировали на спектрофотометре Spekord 75 IR в области 700 – 500 см⁻¹ с использованием кювет KRS-6 толщиной 10 мкм. Регистрацию ИК и электронных спектров проводили непосредственно после приготовления растворов из-за возможного восстановления ванадия (V). Спектры ЯМР ^{51}V измерены с помощью спектрометра MSL-400 Bruker на частоте 105.24 МГц. Химический сдвиг δ определяли относительно VOCl_3 как внешнего образца сравнения.

Результаты и их обсуждение

Анализ электронных спектров системы V (V) – HCl – LiCl – H₂O при ионной силе раствора $I = 11,0$ М показал, что в зависимости от концентрации хлороводородной кислоты и ванадия (V) форма спектров изменяется. При малых концентрациях кис-

лоты $C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ М}$ с возрастанием концентрации ванадия более $0,015 \text{ М}$ в электронных спектрах растворов появляется полоса при $\nu = 20000 \text{ см}^{-1}$. Увеличение концентрации протонов приводит к смещению полосы поглощения в область 26000 см^{-1} при $C_{\text{HCl}} = 1,0 \text{ М}$ и в область 22000 см^{-1} при $C_{\text{HCl}} = 7,0 \text{ М}$. Это свидетельствует об образовании в системе $\text{V(V)} - \text{HCl} - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ при $I = 11 \text{ М}$ нескольких комплексных соединений.

На кривой зависимости оптической плотности растворов от концентрации ванадия V(V) $A - C_{\text{V}}$ при $C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ М}$ и концентрации ванадия V(V) более $0,015 \text{ М}$ имеет место излом, что указывает на образование двух устойчивых комплексных соединений. В этом случае образуется, по-видимому, полимерный комплекс, о чем свидетельствует резкое увеличение величин средних молярных коэффициентов поглощения. При концентрациях хлороводородной кислоты $1,0$ и $7,0 \text{ М}$ зависимость $A - C_{\text{V}}$ в интервале концентраций ванадия V(V) $2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ линейна.

Сравнение электронных спектров растворов при высоких концентрациях ванадия V(V) с ранее полученными нами [1] спектрами системы $\text{V(V)} - \text{HCl} - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ при концентрациях ванадия V(V) $2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ показывает, что при $C_{\text{HCl}} > 1,0 \text{ М}$ с увеличением концентрации ванадия V(V) полосы поглощения остаются неизменными. Это позволяет сделать вывод, что при высоких концентрациях кислоты в интервале концентраций ванадия V(V) $2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ не происходит образования полимерных форм V(V) . В растворе существуют только мономерные комплексы типа $\text{H}_n\text{VOCl}_{3+n}$, где $n = 0 - 1$. В ИК-спектрах мономерных оксохлоридных комплексов обнаружена характеристическая полоса 1035 см^{-1} , отнесенная к валентным колебаниям двойной связи монооксокациона ванадия V(V) [3].

Для идентификации образующегося полимерного комплекса в системе $\text{V(V)} - \text{HCl} - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ при $I = 11,0 \text{ М}$ и температуре $t = 0^\circ\text{C}$ нами был применен метод ЯМР ^{51}V . В работе [4] показано, что в спектре ЯМР ^{51}V димера ванадия V(V) в серной кислоте имеет место сигнал с химическим сдвигом $\delta = -640 \text{ м.д.}$ ($\Delta_{1/2} = 5000 \text{ Гц}$), в спектре ЯМР ^{51}V димера ванадия V(V) в азотной кислоте обнаружен сигнал с химическим сдвигом $\delta = -724 \text{ м.д.}$ В спектрах ЯМР ^{51}V системы $\text{V(V)} - \text{HCl} - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ при $C_{\text{HCl}} < 0,1 \text{ М}$ и $C_{\text{V}} = 0,020 \text{ М}$ нами обнаружено два сигнала – интенсивный с химическим сдвигом -463 м.д. и широкий малой интенсивности с химическим сдвигом -596 м.д. Сравнение с литературными данными [4] показывает, что широкий сигнал с химическим сдвигом -596 м.д.

смещен в слабое поле по сравнению с сигналами ЯМР ^{51}V димерных комплексов оксованадия V(V) в серной ($\delta = -640 \text{ м.д.}$) и азотной ($\delta = -724 \text{ м.д.}$) кислотах. Это, по-видимому, обусловлено внедрением атомов хлора во внутреннюю координационную сферу ванадия V(V) и подтверждает принадлежность сигнала ЯМР ^{51}V с химическим сдвигом -596 м.д. оксохлоридному димерному комплексу $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_{8-2x}\text{Cl}_x]^{(4-2x)+}$. В таблице приведены основные полосы поглощения в электронных спектрах димерных оксокомплексов ванадия V(V) .

Электронные спектры димерных комплексов ванадия V(V)

Комплекс	$\nu, \text{ см}^{-1} (\epsilon)$
$\text{V}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_{8-2x}\text{SO}_4^{(4-2x)+}$	$(27-29) \cdot 10^3 (13000);$ $(12,5-14,0) \cdot 10^3 (0,35)$
$\text{V}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_{8-x}\text{Cl}_x^{(4-x)+}$	$20 \cdot 10^3 (22);$ $(12,5-13,0) \cdot 10^3 (1,1)$
$\text{V}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ в HClO_4	$36 \cdot 10^3 (16000);$ $(12,5-13,0) \cdot 10^3 (5,3)$

В электронных спектрах комплексов диоксокациона ванадия V(V) наблюдаются переходы с переносом заряда в длинноволновой области спектра. В электронных спектрах оксохлоридного димера ванадия V(V) нами обнаружены две полосы поглощения, смещенные в низкоэнергетическую область спектра: полоса поглощения средней интенсивности при 20000 см^{-1} и полоса поглощения слабой интенсивности в области $(12,5-13,0) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. В электронном спектре сернокислого димера ванадия V(V) также имеется две полосы – интенсивная полоса при $(27-29) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ и полоса очень слабой интенсивности при $(12,5-14,0) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. В электронном спектре димера ванадия V(V) в хлорной кислоте нами обнаружены две полосы – интенсивная полоса поглощения при $36 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ в длинноволновой области спектра и полоса слабой интенсивности в низкоэнергетической области спектра при $(12,5-13,0) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Сдвиг полос поглощения в низкоэнергетическую область обусловлен наличием оксокациона VO^{3+} . В работе [5] низкоэнергетические переходы в области 16000 см^{-1} отнесены к переходу $b_1(a_2) \rightarrow b_2^* (^1A_1 \rightarrow ^1A_2)$. В нашем случае наблюдаются переходы с еще более низкой энергией, что обусловлено двумя причинами.

Во-первых, потенциал ионизации хлора и серы меньше, чем потенциал ионизации кислорода, поэтому верх валентной полосы обусловлен р-состояниями хлора и серы. Это подтверждается расчетами методом МВГ одноэлектронных МО уровней для аниона VOCl_4^{2-} в работе [5], где пока-

зано, что верхние уровни соответствуют состояниям хлора, а низкоэнергетические полосы отнесены к переходам с орбитали b_1 или a_2 , локализованных на хлоре, на орбиталь b_2^* , являющуюся d-орбиталью ванадия.

Во-вторых, сдвиг полос с переносом заряда в низкоэнергетическую область в работе [6] связывают с расщеплением d-состояний вследствие присутствия диоксокатиона VO_2^+ и оксокатиона VO_3^+ . В диоксокатионе VO_2^+ все три орбитали t_{2g} взаимодействуют с 2рл- орбиталями кислорода, в то время как в катионе VO_3^+ одна из орбиталей, а именно d_{xy} , является несвязывающей [6]. Это приводит к уменьшению энергетической щели между O_{2p} - и V_{3d} - состояниями. С учетом этого полоса 12500 см^{-1} димерного комплекса катиона оксованадия (V) в хлорной кислоте обусловлена переходами с переносом заряда состояний лигандов на вакантные d - состояния ванадия (V). Следует отметить, что при переходе от димерных комплексов катиона оксованадия (V) в хлорной кислоте к хлоридным и сульфатным димерным комплексам наблюдается уширение этой полосы и небольшое смещение в более высокоэнергетическую область спектра. По аналогии с работой [5] по-

лосы 20000 см^{-1} оксохлоридного димерного комплекса $V_2O_3(H_2O)_{2-x}Cl_x^{(4-x)+}$ и 29000 см^{-1} оксосульфатного димерного комплекса $V_2O_3(H_2O)_{8-2x}(SO_4)_x^{(4-2x)+}$, по-видимому, обусловлены переходами $b_1(a_2) \rightarrow e_g^*$ или $e_g(e) \rightarrow b_2^*(^1A_1 \rightarrow ^1E)$.

Поскольку перхлорат-ион имеет минимальную склонность к комплексообразованию, то состояния хлора и кислорода группировки ClO_4^- не взаимодействуют с основным димером катиона оксованадия (V), поэтому валентная полоса является узкой, что приводит к увеличению энергии полосы поглощения и сдвигу полосы поглощения в длинноволновую часть спектра ($n = 36 \cdot 10^3\text{ см}^{-1}$).

Таким образом, проведенные исследования показали, что в системе V (V)-HCl-LiCl-H₂O при ионной силе раствора $I = 11,0\text{ М}$ и $C_{HCl} \leq 0,1\text{ М}$ с увеличением концентрации ванадия V (V) более $0,015\text{ М}$ образуются хлоридные димерные комплексы катиона оксованадия (V) $V_2O_3(H_2O)_{8-n}Cl_n^{(4-n)+}$. При высоких концентрациях хлороводородной кислоты в интервале концентраций ванадия (V) $2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}\text{ М}$ образования полимерных форм ванадия (V) не происходит. В растворе существуют только мооядерные комплексы H_nVOCl_{3+n} , где $n = 0 + 1$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ивакин А.А., Курбатова Л. Д., Кручинина М. В. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования в системе V (V)-HCl-LiCl-H₂O // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 32, № 5. С. 1065-1068.
2. Ивакин А.А., Курбатова Л.Д., Кручинина М.В. Димеризация ванадия (V) в растворах хлорной кислоты // Журн. неорган химии. 1987. Т.32, №10. С.2422-2426.
3. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1969. 251 с.
4. Курбатова Л.Д., Максимовская Р.И., Курбатов Д.И. Хлоридные димеры оксованадия (V) // XX Чугаевская конференция по координационной химии: Тезисы докл. Ростов-на-Дону, 2001. С. 292.
5. Drake J.E., Vekris J.E., Wood J.S. Preparation and electronic spectra of some oxide chloride complexes of Vanadium (IV) and (V) with a molecular orbital treatment of the $VOCl_4^{2-}$ ion // J. Chem. Soc. 1969. Ser.A. № 3. P. 345-349.
6. Ионова И.С., Рубайло В.Л. Димеризация диоксованадиевых (V) ионов в присутствии циклогексенгидропероксида // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1997. №8. С.1443-1446.

* * * * *

POLYMERIZATION OF VANADIUM (V) IN THE V(V) – HCl – LiCl – H₂O SYSTEM L.D.Kurbatova, D.I.Kurbatov

It was established using IR, NMR ^{51}V and electron spectroscopy that chloride dimer complexes $V_2O_3(H_2O)_{8-n}Cl_n^{(4-n)+}$ are formed in the V(V) – HCl – LiCl – H₂O system at $C_{HCl} \leq 0.1\text{ mole/l}$ when the concentration of vanadium (V) is more than 0.015 mole/l . If the concentration of hydrochloric acid is high, in the vanadium (V) concentration interval $2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}\text{ mole/l}$ there exist only mononuclear complexes H_nVOCl_{3+n} , where $n = 0 - 1$.